

4 corresponding to  
JP05-055012E:

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-226880

(43)Date of publication of application : 21.09.1988

(51)Int.Cl.

H01M 4/12

(21)Application number : 62-061657

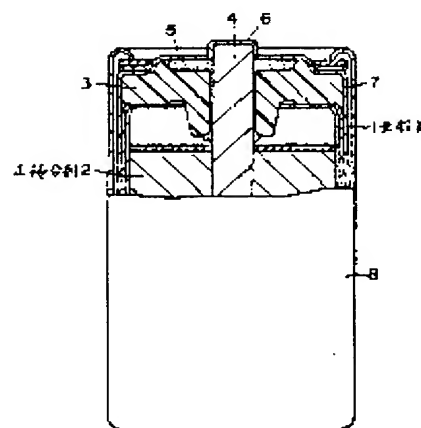
(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1987

(72)Inventor : SHINODA KENICHI  
OTA HIROHIKO  
KINOSHITA MASAOKI**(54) UNAMALGAMATED DRY CELL****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To attain the unamalgamation of a dry cell without practically impairing the cell discharge performance and stock performance by using a zinc can annealed at the specific temperature.

**CONSTITUTION:** A zinc can 1 annealed at 250~400° C is used. The annealing time may be such degree that the recrystallization of crystal grains can be sufficiently performed and is properly set within the range of 10min~2hr, for example. Accordingly, the crystal grains of the zinc can 1 are recrystallized, the distortion of the organization is removed, the crystal grains of zinc are unified, the local discharge of the zinc can is effectively prevented without performing the amalgamation process, and the zinc can can be uniformly consumed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Corresponding to  
JP63-226880

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平5-55979

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)8月18日

H 01 M 4/12

C

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 無汞化乾電池

⑯ 特 願 昭62-61657

⑰ 公 開 昭63-226880

⑱ 出 願 昭62(1987)3月16日

⑲ 昭63(1988)9月21日

⑳ 発 明 者 篠 田 健 一 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内  
㉑ 発 明 者 太 田 廣 彦 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内  
㉒ 発 明 者 木 下 正 明 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内  
㉓ 出 願 人 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号  
㉔ 代 理 人 弁理士 尾 股 行 雄  
審 査 官 板 橋 一 隆  
㉕ 参 考 文 献 特開 昭61-131366(JP, A)

1

2

#### ① 特許請求の範囲

1 250～400℃で焼鈍処理した亜鉛缶を用いたことを特徴とする無汞化乾電池。

2 不活性ガス雰囲気中で焼鈍処理を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無汞化乾電池。

#### 発明の詳細な説明

##### <産業上の利用分野>

この発明は無汞化乾電池に関し、詳しくは、負極として用いる亜鉛缶の性状を改良することで、性能低下を招くことなく無汞化を図った乾電池に関するものである。

##### <従来の技術>

二酸化マンガンを主成分とする混合粉体を塩化亜鉛溶液や塩化アンモニウム溶液等の電解液と共に混練してなる正極合剤を、澱粉質ペーストを塗布乾燥した紙セパレータを介して亜鉛缶の内側に収納して構成される乾電池は、アルカリ電池等に較べて安価であることからその需要は多い。

このような乾電池に用いられる亜鉛缶としてはいわゆる衝撃押出法などによつて有底円筒状に加工したものが広く用いられている。

ところが、例えば上記の衝撃押出法では、厚手にロールされた亜鉛板から打抜いた亜鉛ペレットを150～200℃程度に加熱しておき、次いでこれを

加圧して一工程で衝撃的に押出すという方法で亜鉛の製缶を行なうことから、作られた亜鉛缶には内部の結晶粒子に大きな歪みが生じ、且つ亜鉛結晶粒が不均一に分布している。このため、亜鉛缶内面の均質化が得られず、保存中あるいは使用時において亜鉛缶が局部放電し易く、また亜鉛缶を均一に消費し溶解させることができない。亜鉛缶におけるこの種の局部放電を抑制し、また不均一な消費を改善して電池性能向上を図るため、現用の乾電池、例えばR20形乾電池では、乾電池1個当り3～5mgの水銀用いた汞化処理をしている。このような汞化処理としては、紙セパレータに塗布する澱粉質ペーストの中に水銀を例えば塩化第2水銀(HgCl<sub>2</sub>)の形で添加したり、あるいは正極合剤中に混合する電解液中に同様な形で添加している。この汞化処理により、正極合剤外面に接する亜鉛缶内面の性状が均質化できて上記性能低下を抑制できる。

##### <発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、どのような添加方法を採用にせよ、上記のように汞化処理をした場合には、乾電池中には微量たりといえども水銀が含まれてしまい、種々の環境汚染が問題とされている現在、乾電池においても無汞化が強く求められている。

##### <問題点を解決するための手段>

3

この発明の乾電池は、250～400℃焼鈍処理した亜鉛缶を用いたことを要旨とする。

焼鈍処理の温度を上記範囲としたのは次の理由に依る。即ち、処理温度が250℃より低いと亜鉛缶中における結晶粒子の再結晶化による結晶組織の歪み除去、並びに結晶粒子の均一化が不十分となり、所望の効果が得られない。また処理温度を400℃より高くした場合、温度上昇により亜鉛缶が軟化してその形状を保持しえなくなり、形状変化を引き起す度合が著しくなる。尚、焼鈍時間は焼鈍温度に応じて結晶粒子の再結晶化が十分なされる程度とすればよく、例えば10分～2時間の範囲内で適宜に設定すればよい。

#### <作用>

上記焼鈍処理を用いることにより、亜鉛缶の結晶粒子が再結晶化し、組織の歪みが除去されると共に、亜鉛の結晶粒が均一化されるようになり、前記のような汞化処理することなく、亜鉛缶の局部放電を有効に防止し、また亜鉛缶を均一に消費させることができる。

#### <実施例>

亜鉛ペレットを衝撃押出法により製缶して得た亜鉛缶を用い、この亜鉛缶を375℃で30分間焼鈍処理した後、稀薄塩酸溶液中へ投入し、上記焼鈍処理により亜鉛缶表面に生成した酸化層を除去し、次いで水洗及び乾燥を行なうという一連の工程を行なった。この工程により作つた亜鉛缶を用いて、添付図面に示すようなR20形無汞化乾電池（本発明品A）を作製した。尚、この図において1は亜鉛缶、2は二酸化マンガンを活物質とする正極合剤、3は亜鉛缶開口部に配した合成樹脂製の上部封口体、4は正極合剤2に圧入された炭素棒、5は封口剤、6は正極端子板、7は熱収縮性チューブ、8は金属製の外装缶である。また、250℃で2時間焼鈍処理をした後、本発明品Aと同様の方法でR20形無汞化乾電池（本発明品A'）を組立て、更に、225℃で2時間焼鈍処理をした後、本発明品Aと同様の方法でR20形無汞化乾電池（比較品B）を組立てた。次に、上記焼鈍処理をしない亜鉛缶を用いた他は同様にしてR20形無汞化乾電池（比較品C）を、更に4mgの水銀による従来の汞化処理を施した他は比較品Cと同様なR20形乾電池（比較品D）をそれぞれ作つた。また、375℃、30分間の焼鈍処理を不活性ガス雰囲気

4

（例えば窒素ガス雰囲気）で行なつた亜鉛缶を用い、その他は本発明品Aと同様にしてR20形無汞化乾電池（本発明品E）を作つた。尚、このような不活性ガス雰囲気での焼鈍処理を採れば、この処理後に亜鉛缶表面に酸化層が生成することはなく、上記本発明品Aの場合のような酸化層除去処理は不要となる。

これら6種の乾電池を、製造後に試験温度20℃、放電抵抗2Ωで連続放電した場合の放電時間（終止電圧0.9V）、放電抵抗2Ωで1日につき30分ずつ2回の間欠放電をした場合（終止電圧0.9V）並びに放電抵抗10Ωで1日4時間ずつ間欠放電した場合の放電時間（終止電圧1.0V）は第1表に示した通りである。尚、第1表及び以下の第2表における放電実験の結果は夫々の乾電池についてそれぞれ5ヶずつの平均値である。

第 1 表

	2Ω連続放電	2Ω間欠放電	10Ω間欠放電
本発明品A	332分	440分	40.1時間
本発明品A'	335分	440分	40.0時間
比較品B	331分	442分	40.1時間
比較品C	334分	438分	40.0時間
比較品D	333分	442分	40.2時間
本発明品E	335分	445分	40.0時間

また、これら6種の乾電池について、常温で1年間ストックした後において同じ条件で連続放電あるいは間欠放電した場合の放電時間、並びに、常温1年間のストック後における亜鉛缶の腐蝕減量（mg）の測定結果を第2表に示す。尚、亜鉛缶の製造時における重量は夫々約18gであり、また腐蝕減量は各電池について夫々50個ずつの平均値で示した。

第 2 表

	2Ω連続放電	2Ω間欠放電	10Ω間欠放電	腐蝕減量 (mg)
本発明品A	317分	409分	35.5時間	35
本発明品A'	312分	401分	35.0時間	41

	2Ω 連続 放電	2Ω 間欠 放電	10Ω間欠 放電	腐食減 量 (mg)
比較品B	284分	362分	32.0時間	78
比較品C	269分	344分	29.6時間	96
比較品D	320分	410分	35.1時間	32
本発明品E	322分	408分	35.4時間	33

第1、2表より、本発明品A、A'、Eのすべての電池性能は、アマルガム処理をした比較品Dと同様に高く、またストック後における腐蝕減量も比較品Dと同程度に低く抑えられており、その性能は十分実用に供せられるものであることが実

証された。

尚、この発明を他の製缶方法、例えば深絞り法により作つた亜鉛缶を用いた乾電池に適用しても同様な効果が得られることは明らかである。

#### 5 <発明の効果>

以上のように構成されるこの発明の乾電池によれば、電池放電性能並びにストック性能を実質的に損することなく乾電池の無汞化が図れるという優れた効果を奏し、その工業上の利用価値は大き

い。

#### 図面の簡単な説明

添付図面は実施例の要部断面図である。

1……亜鉛缶、2……正極合剤。

